

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 53050245  
PUBLICATION DATE : 08-05-78

APPLICATION DATE : 18-10-76  
APPLICATION NUMBER : 51125356

APPLICANT : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE;

INVENTOR : HASEGAWA MASAYASU;

INT.CL. : C08K 5/09 C08J 3/00 C08K 5/19

TITLE : COMPOSITION GIVING MILDEW-RESISTING AND VISCOSITY  
REDUCTION-PREVENTING PROPERTIES TO AQUEOUS HIGH POLYMER

ABSTRACT : PURPOSE: A composition which is composed of dehydroacetic acid or its salt and a trimethyl or benzyl type surfactant and shows their synergistic action thus giving highly mildew-resisting and viscosity reduction preventing properties to high polymer aqueous solution.

COPYRIGHT: (C)1978,JPO&Japio

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

## 公開特許公報

昭53—50245

|                        |       |             |         |      |                 |
|------------------------|-------|-------------|---------|------|-----------------|
| ⑤Int. Cl. <sup>2</sup> | 識別記号  | ⑥日本分類       | 庁内整理番号  | ④公開  | 昭和53年(1978)5月8日 |
| C 08 K 5/09            | C A G | 25(1) A 291 | 7438—48 |      |                 |
| C 08 J 3/00            |       | 25(1) A 122 | 6358—48 | 発明の数 | 1               |
| C 08 K 5/19            | C A G |             |         | 審査請求 | 有               |

(全 4 頁)

③高分子水溶液に防黴並びに粘度低下防止効果を付与する組成物

枚方市枚方上之町9の36

⑦発明者 長谷川昌康

京都市伏見区深草坊町34

②特 願 昭51—125356

⑦出 願 人 日本合成化学工業株式会社

②出 願 昭51(1976)10月18日

大阪市北区神山町40の4

⑦発明者 小谷安夫

### 明 細 書

#### 1 発明の名称

高分子水溶液に防黴並びに粘度低下防止効果を付与する組成物

#### 2 特許請求の範囲

- (A)デヒドロ酢酸又はその塩類と(B)一般式
$$\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{X}$$
又は
$$\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$$
で示される(但しRはアルキル基、Xはハロゲンを示す)トリメチル型又はベンジル型界面活性剤とからなる高分子水溶液に防黴並びに粘度低下防止効果を付与する組成物。
- 組成物中の(A)成分の含有量が70重量%以上である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

#### 3 発明の詳細な説明

デンプン、CMC、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子は繊維用糊剤、接着剤、被覆剤等各種用途に極めて有用である。かかる用途において水溶性高分子は普通、水溶液の状態を用

いられるが、作業現場の使用手順上、使用した残分を水溶液の状態のままに残し、これを日時を置いて再度使用する必要があったり、一旦調製した水溶液を長期にわたって保存する必要のある場合が多い。

しかしながら、水溶性高分子の水溶液、特にデンプン水溶液は、わずか一昼夜程度の放置でさえ、黴が生えて悪臭を放ち作業上悪影響をおこしたり、あるいは細菌が増殖して水溶液の粘度が著しく低下して、その後の使用にあたっては増粘剤を添加したりする必要があったり、あるいは本質的に、粘度の低下はデンプン分子の重合度の低下を意味するのでその用途における所期の目的とする性能が得られにくくなるという問題を引き起こす難点がある。

かかる問題を解決するためにデンプン水溶液に各種の防黴剤や殺菌剤を添加することが試みられているが、その効果は必ずしも充分でなく、防黴性及び粘度低下防止性の両者の性質を備え、しかもその性能が強力でかつ毒性の少ない添加剤の開

発が要望されている。

しかるに本発明者等はかかる問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、(A)デヒドロ酢酸又はその塩類と(B)一般式  $RN^+(CH_3)_3X^-$  又は  $RN^+(CH_3)_2CH_2-\text{C}_6\text{H}_4X^-$  で示される(R、Xは前記と同様)トリメチル型又はベンジル型界面活性剤とからなる組成物が防霉性及び粘度低下防止性のいずれの点でも強力な性能を有することを見出し本発明を完成するに至った。

デヒドロ酢酸又はその塩類は防霉剤として、又カチオン界面活性剤は殺菌剤即ち粘度低下防止剤としていずれも公知である。しかし本発明ではデヒドロ酢酸又はその塩類と前記した如くカチオン界面活性剤の中でも特にトリメチル型あるいはベンジル型という特定のものとを併用することが必須要件であり、かかる組合せは文献未載の新規なものであると共に、かかる特定の組合せで用いることによって、それぞれを単独で用いる場合は勿論、本願以外の組合せでは単に両者の相加平均的な効果しか得られないのに対して、本発明ではデ

ヒドロ酢酸又はその塩類の防霉効果がカチオン界面活性剤の添加により、一方カチオン界面活性剤の粘度低下防止効果がデヒドロ酢酸又はその塩類の添加によりそのいずれの効果も相乗的に向上して、従来の欠点を解決出来るものであって、かかる相乗効果が得られることは従来の知見からは到底予想し得ない驚くべき事実といわざるを得ない。

本発明で使用する(A)成分はデヒドロ酢酸又はその塩類であり、かかる塩としてはナトリウム塩、カリウム塩が挙げられる。本発明では水に対する溶解性が良好であるという点でデヒドロ酢酸塩が有利に用いられる。

本発明で使用する(B)成分はトリメチル型及びベンジル型カチオン界面活性剤である。

トリメチル型カチオン界面活性剤は一般式  $RN^+(CH_3)_3X^-$  で示される(R;アルキル基、X;塩素、臭素等のハロゲン)。かかる界面活性剤として具体的には、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド( $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3Cl^-$ )、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド( $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Cl^-$ )、

オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド( $C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_3Cl^-$ )、その他ヤシアルキルトリメチルアンモニウムクロライド、硬化牛脂アルキルトリメチルアンモニウムクロライドが挙げられる。主としてアルキル基の炭素数が8~20のものが有効である。又、ベンジル型カチオン界面活性剤は一般式  $RN^+(CH_3)_2CH_2-\text{C}_6\text{H}_4X^-$  で示される(R;アルキル基、X;塩素、臭素等のハロゲン)。かかる界面活性剤として具体的には、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド( $C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_2CH_2-\text{C}_6\text{H}_4Cl^-$ )、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド( $C_{18}H_{33}N^+(CH_3)_2CH_2-\text{C}_6\text{H}_4Cl^-$ )、その他、ヤシアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられる。アルキル基の炭素数が8~20程度のものが有効である。

(A)成分と(B)成分との混合比はいずれでも良いが、相乗効果がより一層認められるのは(A)成分が70重量%以上、特に好ましくは90~99.5重量%であるので、かかる組成において用いるのが有利である。

又、本発明の組成物を水溶性高分子水溶液に添

加するに際しては、水溶液中の組成物の濃度が50~10000ppmになる如く添加するのが有利であり、下限以下では防霉、粘度防止のいずれの効果も発揮されず、一方上限以上添加すると逆に効果が低下する。デヒドロ酢酸を使用する場合、該酸は水難溶性であるので、最終的には水溶液ではなく分散液であるが、かかる分散液でも本発明の効果は何等差はない。分散が不充分の時は適宜乳化剤を併用することが有利となる。

本発明の組成物は単に水溶性高分子の水溶液にのみ添加されるばかりではなく、粉末状の水溶性高分子に配合しておくことも勿論可能である。上記の粉末に配合する場合の方が、輸送や保存に際して極めて取扱いが容易な袋詰めが出来るので有利である。この場合の組成物の添加量は、最終的に水溶液(デヒドロ酢酸の場合は水分散液)として使用する時を考慮して高分子水性液全体に対して前記した如く50~10000ppmの範囲内になる様に適宜決定すれば良い。

本発明で対象とする水溶性高分子としては、生

デンプン、酸化デンプン、デキストリン、ジアリデヒドデンプン、ヒドロキシエチルデンプン等の各種デンプン類、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、あるいはポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、カゼイン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸又はその塩、アクリルアミド等種々挙げられる。かかる高分子の中でもデンプンあるいはセルロース系誘導体に対して本発明の組成物は顕著な効果を示す。

次に実例を挙げて本発明の組成物を更に詳しく説明する。

#### 実例 1～9

デンプン（コーンスターチ）の5重量%水溶液に無機塩0.35重量%（硝酸カリウム0.2重量%、リン酸-カリウム0.1重量%、硫酸マグネシウム0.05重量%）を添加して試験用糊液を調製した。この糊液に所定混合比率のデヒドロ酢酸ナトリウ

ムとテトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライドとの組成物を所定量添加し、該糊液を37℃の恒温器中に2ヶ月静置した。

サンプル200μを採取し、菌の生育度、細菌数、粘度変化を測定した。

但し、(1)菌の生育度は肉眼的に観察した。

(2) 細菌数はトーマ氏の血球計数器にて測定し、1μL中の菌数を求めた。

(3) 粘度はB型粘度計（型式BL）により測定した。

尚、対照例としてデヒドロ酢酸ナトリウム、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライドを単独使用した場合の実験を行った。

これらの結果を第1表に示す。

第 1 表

| 項目<br>実例 | 組成物の混合比(重量%)<br>デヒドロ酢酸<br>ナトリウム | 組成物の混合比(重量%)<br>テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド | 組成物の添加量(ppm)<br>(菌数全体に対する濃度) | 菌の生育度<br>(注1) | 細菌数<br>(個)<br>(注2) | 粘度<br>(cp)<br>(注3) |
|----------|---------------------------------|---|------------------------------|---------------|--------------------|--------------------|
| 1        | 95                              | 5   | 100                          | +             | $9 \times 10^3$    | 850                |
| 2        |                                 |   | 500                          | —             | $5 \times 10^2$    | 900                |
| 3        |                                 |   | 1000                         | —             | $5 \times 10^2$    | 900                |
| 4        | 90                              | 10  | 100                          | +             | $3 \times 10^3$    | 870                |
| 5        |                                 |   | 500                          | —             | $5 \times 10^2$    | 900                |
| 6        |                                 |   | 1000                         | —             | $1 \times 10^2$    | 900                |
| 7        | 80                              | 20  | 100                          | +             | $5 \times 10^2$    | 880                |
| 8        |                                 |   | 500                          | —             | $7 \times 10^2$    | 900                |
| 9        |                                 |   | 1000                         | —             | $5 \times 10^2$    | 850                |
| 対照例      | 100                             | 0   | 95                           | +             | $25 \times 10^7$   | 20                 |
|          |                                 |   | 475                          | +             | $20 \times 10^7$   | 100                |
|          |                                 |   | 950                          | +             | $7 \times 10^7$    | 300                |
|          | 0                               | 100                                       | 5                            | —             | $15 \times 10^7$   | 100                |
|          |                                 |   | 25                           | —             | $2 \times 10^8$    | 250                |
|          |                                 |   | 50                           | —             | $4 \times 10^8$    | 280                |
|          | 0                               | 0   | 0                            | —             | $28 \times 10^7$   | 20                 |

注1) 菌の生育度は

全面に生育  $+++$   
 全面の $\frac{1}{2}$ 生育  $++$   
 全面の $\frac{1}{4}$ 生育  $+$   
 全面の $\frac{1}{8}$ 生育  $\frac{1}{4}$   
 全面の $\frac{1}{16}$ 生育  $\frac{1}{8}$   
 生育しない  $-$

にて表示する。

注2) 初発の細菌数は $3 \times 10^3$ 個である。

注3) 初発の粘度は900CPである。

#### 実例 10～18

CMCの3重量%糊液を使用した以外は実例1～9と同一の実験を行った。その結果を第2表に示す。

第 2 表

| 項目<br>実例 | 組成物の混合比(重量%)<br>デヒドロ酢酸<br>ナトリウム | 組成物の混合比(重量%)<br>テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド | 組成物の添加量(ppm)<br>(菌数全体に対する濃度) | 菌の生育度 | 細菌数<br>(個)<br>(注2) | 粘度<br>(cp)<br>(注3) |
|----------|---------------------------------|---|------------------------------|-------|--------------------|--------------------|
| 10       | 95                              | 5   | 100                          | +     | $1 \times 10^4$    | 4700               |
| 11       |                                 |   | 500                          | —     | $3 \times 10^2$    | 5660               |
| 12       |                                 |   | 1000                         | —     | $2 \times 10^2$    | 5660               |
| 13       | 90                              | 10  | 100                          | +     | $5 \times 10^3$    | 5000               |
| 14       |                                 |   | 500                          | —     | $2 \times 10^2$    | 5660               |
| 15       |                                 |   | 1000                         | —     | $1 \times 10^2$    | 5660               |
| 16       | 80                              | 20  | 100                          | +     | $3 \times 10^2$    | 4900               |
| 17       |                                 |   | 500                          | —     | $1 \times 10^2$    | 5660               |
| 18       |                                 |   | 1000                         | —     | $5 \times 10^2$    | 5600               |
| 対照例      | 100                             | 0   | 95                           | +     | $11 \times 10^7$   | 100                |
|          |                                 |   | 475                          | +     | $8 \times 10^7$    | 760                |
|          |                                 |   | 950                          | +     | $5 \times 10^7$    | 1400               |
|          | 0                               | 100                                       | 5                            | —     | $6 \times 10^7$    | 250                |
|          |                                 |   | 25                           | —     | $4 \times 10^8$    | 450                |
|          |                                 |   | 50                           | —     | $3 \times 10^8$    | 580                |
|          | 0                               | 0   | 0                            | —     | $15 \times 10^7$   | 50                 |

注) 初発の細菌数は $2 \times 10^3$ 個、粘度は5660cpである。

## 実例 19 ~ 27

実例 1 ~ 9 におけるテトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライドに代えてヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドを用いた以外は同例に準じて実験を行った。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

| 項目<br>実例 | 生成物の混合比 (重量%)   | 生成物の混合比 (重量%)                  | 生成物の混合比 (重量%) | 生成物の混合比 (重量%) | 生成物の混合比 (重量%)    |
|----------|-----------------|--------------------------------|---------------|---------------|------------------|
|          | デヒドロ酢酸<br>ナトリウム | ヘキサデシルトリ<br>メチルアンモニウ<br>ムクロライド | 生成物の混合比 (重量%) | 生成物の混合比 (重量%) | 生成物の混合比 (重量%)    |
| 19       |                 |                                | 100           | +             | $5 \times 10^4$  |
| 20       | 95              | 5                              | 500           | —             | $7 \times 10^4$  |
| 21       |                 |                                | 1000          | —             | $6 \times 10^4$  |
| 22       |                 |                                | 100           | +             | $5 \times 10^4$  |
| 23       | 90              | 10                             | 500           | —             | $6 \times 10^4$  |
| 24       |                 |                                | 1000          | —             | $4 \times 10^4$  |
| 25       |                 |                                | 100           | +             | $8 \times 10^4$  |
| 26       | 80              | 20                             | 500           | —             | $5 \times 10^4$  |
| 27       |                 |                                | 1000          | —             | $9 \times 10^4$  |
| 対        |                 |                                | 95            | +             | $25 \times 10^4$ |
| 照        | 100             | 0                              | 475           | +             | $20 \times 10^4$ |
| 例        |                 |                                | 950           | +             | $7 \times 10^4$  |
|          |                 |                                | 5             | +++           | $25 \times 10^4$ |
|          | 0               | 100                            | 25            | +             | $5 \times 10^4$  |
|          |                 |                                | 50            | ++            | $9 \times 10^4$  |
|          | 0               | 0                              | 0             | +++           | $28 \times 10^4$ |

番、 $9 \times 10^4$  個、150 cp であり、対照例のいずれについても相乗効果は認められなかった。

## 対照例

実例 2 におけるテトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライドに代えてテトラデシルアミン酢酸塩 (アミン塩型カチオン界面活性剤)、ポリオキシエチレンデシルモノメチルアンモニウムクロライド (イミダゾリン型界面活性剤) を使用した以外は同例に準じて実験を行った。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表

| (A) 成分          | (B) 成分                               | 添加量 (ppm) | 菌の生育度 | 細菌数 (個)         | 粘度 (cp) |
|-----------------|--------------------------------------|-----------|-------|-----------------|---------|
| デヒドロ酢酸<br>ナトリウム | テトラデシルア<br>ミン酢酸塩                     | 500       | +     | $5 \times 10^4$ | 220     |
| デヒドロ酢酸<br>ナトリウム | ポリオキシエチレン<br>デシルモノメチルア<br>ンモニウムクロライド | 500       | +     | $6 \times 10^4$ | 210     |

尚、デヒドロ酢酸ナトリウムの使用を省略した時の菌の生育度、細菌数、粘度は、テトラデシルアミン酢酸塩単独使用の場合が番、 $5 \times 10^4$  個、100 cp でありポリオキシエチレンデシルモノメチルアンモニウムクロライド単独使用の場合が